

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-179887
(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl. B32B 17/06
B32B 15/04
C03C 17/32

(21)Application number : 11-369444 (71)Applicant : TEIJIN LTD
(22)Date of filing : 27.12.1999 (72)Inventor : NISHIYAMA KIMINORI

(54) HEAT RAY REFLECTING FILM FOR WINDOW

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat ray reflecting film for window having scratch resistance higher than that of a conventional heat ray reflecting film having a hard coat layer laminated thereto and ensured in handleability when laminated to a window.

SOLUTION: In a heat ray reflecting film for a window consisting of a transparent heat ray reflecting film wherein a metal membrane layer is laminated on at least the single surface of a thermoplastic resin film, the hard coat layer laminated to one surface thereof and an acrylic self-adhesive layer laminated to the other surface thereof, the hard coat layer contains 20 – below 80 weight% of inorganic particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration] →

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-179887

(P2001-179887A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl.
B 3 2 B 17/06
15/04
C 0 3 C 17/32

識別記号

F I
B 3 2 B 17/06
15/04
C 0 3 C 17/32

テーコート*(参考)
4 F 1 0 0
B 4 G 0 5 9
A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-369444

(22)出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 西山 公典

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 錠博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窓貼用熱線反射フィルム

(55)【要約】

【課題】 従来のハードコート層を積層した熱線反射フィルムよりも高度の耐擦傷性を有し、且つ、窓に熱線反射フィルムを貼り合せる際のハンドリング性が確保された窓貼用熱線反射フィルムの提供。

【解決手段】 热可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に金属薄膜層を積層した透明な熱線反射フィルムと、その一方で積層されたハードコート層および他方の面に積層されたアクリル系粘着剤層とからなる窓貼用熱線反射フィルムにおいて、該ハードコート層が、その重量を基準として、無機微粒子を20重量%以上80重量%未満含有することを特徴とする窓貼用熱線反射フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に金属薄膜層を構成した透明な熱線反射フィルムと、その一方の面に積層されたハードコート層および他の面に積層されたアクリル系粘着剤層とからなる窓貼用熱線反射フィルムにおいて、

該ハードコート層が、その重量を基準として、無機微粒子を20重量%以上80重量%未満含有することを特徴とする窓貼用熱線反射フィルム。

【請求項2】 無機微粒子が、チタン、シリカ、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫よりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、その平均粒径が高々1μmである請求項1記載の窓貼用熱線反射フィルム。

【請求項3】 無機微粒子が、その表面に反応性官能基を導入したものである請求項1記載の窓貼用熱線反射フィルム。

【請求項4】 ハードコート層の鉛筆硬度が少なくとも2Hで、且つ、スチールウールによる摩耗前後のヘーズ値の差(△H)が高々5%である請求項1記載の窓貼用熱線反射フィルム。

【請求項5】 熱可塑性樹脂が、その重量を基準として、平均粒径が0.3～1.0μmの不活性粒子を0.001～0.01重量%含有したものである請求項1記載の窓貼用熱線反射フィルム。

【請求項6】 ハードコート層と熱線反射フィルムとが、下記の(イ)～(ニ)を同時に具備する易滑易接着層を介して接合している請求項1記載の窓貼用熱線反射フィルム。

(イ) ガラス転移点が4.0～8.5°Cのポリエチル樹脂を6.0～9.2重量%含有すること；

(ロ) 平均粒径が高々0.15μmの微粒子を5～30重量%含有すること；

(ハ) 脂肪酸アミドまたは脂肪酸ビスアミドから選ばれる少なくとも1種のアミド化合物を3～10重量%含有すること

(ニ) 厚みが0.02～0.3μmの範囲にあること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窓貼用熱線反射フィルムに関し、さらに詳しくは、耐擦傷性と、熱線反射フィルムを窓の透明開口部に貼り付ける際のハンドリング性とが改善された窓貼用熱線反射フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 透明な熱線反射フィルムは、一般に透明なポリエチルなどの熱可塑性樹脂フィルムを基材とし、これに金、銀、銅などからなる金属薄膜層を光学層堆層として貼り合せたものである。このような透明な熱線反射フィルムは、金属薄膜によって可視光線を高度に透過しつつ近赤外線や赤外線を高度に反射する熱線反射

特性を有するので、例えば、高温作業場の監視窓に貼って、該監視窓から放出される熱輻射の低減に利用されている。また、熱線反射フィルムは、基材となる熱可塑性樹脂のフィルムの熱伝導度がガラスなどに比べて低いことから、熱線反射特性に加えて熱遮断特性をも有するので、例えば、建物もしくは乗り物などの採光窓、植物などを入れる透明ケースまたは冷凍もしくは冷蔵ショーケースに貼って、冷暖房効果の向上や急激な温度変化の抑制にも利用されている。さらにもう一つ、熱線反射フィルムは、金属薄膜の低い電気抵抗による電磁波遮蔽効果を利用して、例えば、ディスプレイなどの映像表示装置の前面にも貼られている。

【0003】 ところで、このような熱線反射フィルムは、清掃などの際に表面に擦傷キズが入って透明性が低下するのを防ぐため、熱線反射フィルムの表面に保護層としてハードコート層が形成される。しかしながら、このハードコート層による耐擦傷性も未だ十分でなく、さらなるハードコート層を表面に形成した熱線反射フィルムは、一般的にハードコート層の樹脂の収縮が基材を構成する熱可塑性樹脂の収縮よりも大きいため、カールしてしまうという問題があった。なお、ここでいうカールとは、熱線反射フィルムが、それぞれの面の収縮応力または収縮率の差によって反り返る現象を意味する。

【0004】 そして、本発明者らが上述の監視窓、採光窓、透明ケースまたはショーケースといいったいわゆる窓を有する既製品に貼り合わせたところ、施工工程のハンドリング性が極めて悪化することが判明した。通常、熱線反射フィルムと窓との間に空気が少しでも入るとその部分が膨らみやすじれとなったり、また、貼り合せる際の熱線反射フィルムと窓との位置が少しでもずれるとすぐれたまま接合されたりして、正確な貼り合せは望めない。なお、ディスプレイなど精密機器に用いる場合だと、ローラーなどで熱線反射フィルムをベースとなる基材に押さえつけながら貼り合せるため、上記のような問題はない。

【0005】 そのため、既製品の窓に熱線反射フィルムを貼り合せる場合、熱線反射フィルムの貼り合される側の面は、水などが存在する潤滑下にすると接着力が弱いアクリル系粘着剤層が形成されている。そして、アクリル系粘着剤の上記特性を利用して、一般に水などを吹き付けた濡れた状態の窓に、窓の形状に合わせて裁断された熱線反射フィルムを貼り付け、窓上で熱線反射フィルムを滑らせて熱線反射フィルムと窓の位置を合わせた後、水を蒸散させて窓にアクリル系粘着剤層を接合させる。換言すれば、熱線反射フィルムと窓との位置を修正したり、熱線反射フィルムと窓との間の空気を除去するための極めて熱線反射フィルムと窓との接合力が弱い疑似的な接合状態を介しているので、熱線反射フィルムと

窓との位置が極めて正確に合わせられるのである。ところが、熱線反射フィルムがカールを有すると、接着力が弱い擬似的な接合状態の間は窓とアクリル系粘着剤層との結合力が弱いため、その間に例えば、熱線反射フィルムの端部が捲れあがったりして、極めてハンドリング性が悪化するのである。

【0006】このように、従来のハードコート層よりも高度の耐擦傷性を有し、且つ、窓に熱線反射フィルムを貼り合せる際のハンドリング性が確保された窓貼用熱線反射フィルムは未だ提供されていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の問題を解消し、従来のハードコート層よりも高度の耐擦傷性を有し、且つ、窓に熱線反射フィルムを貼り合せる際のハンドリング性が確保された窓貼用熱線反射フィルムの提供にある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これらの問題を解決すべく鋭意検討した結果、熱線反射フィルムの表面を保護するハードコート層の少なくとも 20 wt\% を無機微粒子とするとき、ハードコート層の耐擦傷性が向上するだけでなく、窓に熱線反射フィルムを貼り合せる際のハンドリング性をも改善できることを見出した。

【0009】かかるして本発明によれば、熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に金属薄膜層を積層した透明な熱線反射フィルムと、その一方の面に積層されたハードコート層および他方の面に積層されたアクリル系粘着剤層とからなる窓貼用熱線反射フィルムにおいて、該ハードコート層が、その重量を基準として、無機微粒子を 20 重量\% 以上 80 重量\% 未満含有することを特徴とする窓貼用熱線反射フィルムが提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の窓貼用熱線反射フィルムを説明する。

【熱線反射フィルム】本発明における熱線反射フィルムとは、基材として熱可塑性樹脂フィルムを用い、その少くとも片面に金属薄膜層を積層したものである。熱可塑性樹脂フィルムとしては、透明であって、可撓性を有し、スパッタ法や真空蒸着法等により薄膜層を形成し得る耐熱性を備えたものである。具体的には、ナイロンやポリエチレンなどのフィルムがあげられ、その中でも、ポリエチレンレフターレトやポリエチレンナフターレトやポリエチレンナフターレトなどのポリエチレンフィルムが好ましい。特に、耐熱性、機械的強度に優れる二軸延伸ポリエチレンレフターレトフィルムが好ましい。

【0011】かかるポリエチレンフィルムは、従来から知られている方法で製造することができる。例えば、二軸延伸ポリエチレンフィルムは、ポリエチレンを乾燥後、 $T_m \sim (T_m + 70)^\circ\text{C}$ の温度（但し、 T_m ：ボリ

エステルの融点）で押出機にて溶融し、ダイ（例えばT-ダイ、I-ダイ等）から回転冷却ドラム上に押し出し、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ で急冷して未延伸フィルムを製造し、ついで該未延伸フィルムを $(T_g - 10) \sim (T_g + 70)^\circ\text{C}$ の温度（ T_g ：ボリエチルのガラス転移温度）で、縦方向と横方向にそれぞれ $2.5 \sim 8.0$ 倍の倍率で延伸し、必要に応じて、 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 6$ 秒間熱固定することにより製造できる。フィルムの厚みは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0012】本発明において、熱可塑性樹脂フィルムは、透明性を維持しつつハンドリング特性を付与するために、平均粒径が $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の不活性粒子が、最終の熱可塑性樹脂組成物の重量を基準として、 $0.001 \sim 0.01$ 重量%、好ましくは $0.002 \sim 0.005$ 重量%添加される。

【0013】粒子の平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ を超えるかあるいは添加量が 0.01 重量%を超えると熱線反射フィルムの透明度や収率が低下し、他方、平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満である場合は添加量が 0.001 重量%未満であると、ハンドリング活性粒子の種類としては、例えば炭酸カルシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化珪素、酸化亜鉛、カーボンブラック、炭化珪素、酸化銅、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコーン樹脂粒子等が好ましい。

【0014】次に、本発明における金属薄膜層（以下、「熱線反射層」と称することもある。）は、Au、Al、Ag、Cu等の金属を薄膜化したものが例示される。これらのうち、可視光線の吸収がほとんど無い $A\text{g}$ を薄膜化したもののが特に好ましい。勿論、金属薄膜層は必要に応じて金属物質を2種以上併用してもよい。かかる金属層の形成方法としては気相成長法が好ましく、特に真空蒸着法、スパッタ法またはプラズマCVD法が好ましい。金属層の厚みは、本発明の熱線反射フィルムの波長 $400 \sim 7500\text{ nm}$ における可視光透過率が少くとも 70% になるように $5 \sim 1000\text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。厚みが 5 nm 未満であると近赤外線および赤外線透過率が高くなつて十分な熱線反射効果が發揮難く、他方、 10000 nm を超えると可視光透過率が低下して透明性が悪くなる。

【0015】ところで、熱線反射層は、可視光線の反射を抑制し透過特性を高めるために、透明且つ高屈折率である誘電体層と、前述の金属薄膜層とを交互に積層してなる層であることが好ましい。このような誘電体層としては、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 、 In_2O_3 、および ZnO 等を薄膜化したものが好ましく挙げられる。この中でもアルキルセタノート又はアルキルジルコニウムの加水分解により得られる有機化合物由来の TiO_2 又は ZrO_2 が加工性に優れるので好ま

しい。誘電体層の形成方法としては、気相成長法が好ましく、特に真空蒸着法、スパッタ法またはプラズマCVD法が好ましい。なお、誘電体層は、前述の金属薄膜層をサンドイッチ状に挟む積層形態をとることで、透明性を増すことができる。かかる誘電体層の厚みは、積層物の光学特性範囲を満足するように前述の金属層と併せて設定すれば良く、好ましい誘電体層の厚みは0.1~7.5nmの範囲である。

【0016】[ハードコート層]本発明の窓部用熱線反射フィルムは、前述の熱可塑性樹脂フィルムまたは熱線反射層の上層に、耐擦傷性を高めるための表面保護層として、熱や紫外線などで硬化する樹脂からなるハードコート層が積層される。そして、本発明の最大の特徴は、該ハードコート層にあり、詳しくは、該硬化型の樹脂に、ハードコート層の重量を基準として、無機微粒子を20重量以上80重量未満含有させることで、ハードコート層の耐擦傷性の向上や収縮の低減と同時に造成したことにある。これは、無機微粒子を含有させることでハードコート層の膜高度を高めたところ、元々体積収縮がほとんどない無機微粒子の存在によって、該硬化型の樹脂の体積収縮が緩和されたためと考えられる。無機微粒子が、20重量%未満では、ハードコート層の耐擦傷性の向上や収縮の低減といった効果が十分に発揮されず、他方、80重量%以上添加すると、ハードコート層の屈曲性が過度に低下し、熱線反射フィルムを屈曲させた際に、クラックなどの欠陥が発生する。

【0017】本発明で使用する無機微粒子としては、チタン、シリカ、ジルコニア、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛または錫などを含む無機化合物の微粒子が挙げられる。この無機微粒子の粒径は、可視光線の透過性を確保することから、高さ100nm、特に1.0~5.0nmの範囲にあるのが好ましい。また、無機微粒子は、ハードコート層を形成する硬化型の樹脂との結合力が高いほうがハードコート層からの脱落を抑制できることから、單官能または多官能のアクリレートなどの光重合反応性を有する感光性基を、表面に導入していることが好ましい。

【0018】本発明で使用する硬化型の樹脂としては、熱や紫外線で硬化するものであり、成形が容易なことから、紫外線硬化型樹脂、特にその中でも鉛筆硬度が少なくとも2Hのものが好ましい。

【0019】このような紫外線硬化型樹脂としては、例えば、多価アルコールを有するアクリル酸又はメタクリル酸エチルのような多官能性的アクリレート樹脂、並びに、ジイソシアネートおよび多価アルコールを有するアクリル酸やメタクリル酸から合成されるような多官能性的ウレタンアクリレート樹脂などを挙げることができる。さらにはアクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエチル樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂また

はポリチオールポリエン樹脂等も好適に使用することができる。

【0020】また、これらの樹脂の反応性希釣剤としては、比較的の低粘度である1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリットールヘキサ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能以上のモノマー又はオリゴマー、並びに、N-ビニルビロリドン、エチルアクリレート、プロピルアクリレート等のアクリル酸エチル類、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、インプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート等のメタクリル酸エチル類、テトラヒドロフルラムメタクリレート、及ビそのカラブロクトン変成物などの誘導体、ステレン、 α -メチルスチレンまたはアクリル酸等の單官能モノマーが挙げられ、これらは1種に限らず、2種以上を併用しても良い。

【0021】さらにまた、これらの樹脂の光増感剤(ラジカル重合開始剤)としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインソブロブリルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類;アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン類;メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類;チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソブロピルチオキサントンなどのオキサントン類;アセトフェノンメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類;ベンゾフェノン、4,4-ビスマチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類及びアゾ化合物などがある。

40 これらは単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン;2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸誘導体等の光開始助剤など組み合わせて使用することができる。これらの有機過酸化物や光重合開始剤の使用量は、前記樹脂組成物の重合性成分100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは1~15重量部である。

【0022】なお、上述の硬化型の樹脂は、必要に応じて公知の一般的な塗料添加剤を配合しても良い。例えば

レベリングや表面スリップ性等を付与するシリコーン系やフッソ系の添加剤は硬化膜表面の傷つき防止性に効果があることに加えて、活性エネルギーとして紫外線を利用する場合は前記添加剤の空気界面へのブリードによって、該素による樹脂の硬化阻害を低下させることができ、低照射強度条件下に於いても有効な硬化度を得ることができる。これらの添加量は、活性エネルギー線硬化型樹脂100重量部に対し0.01~0.5重量部が適当である。

【0023】ハードコート層の形成方法としては、バーコート法、ドクターブレード法、リバースロールコート法、グラビアロールコート法等の公知の塗布方法で上記成分を含む塗布液を塗布する方法を用いることができ、塗膜厚みは0.5~1.0μm特に、1~5μmが好ましい。厚みが0.5μm未満ではハードコート層としての耐擦傷性の機能が不十分になり易く、他方、10μmを越えると過剰特性でコストアップとなる。

【0024】このようにして得られるハードコート層としては、スチールウールによる摩耗前後のヘーズ値の差(ΔH)が、高々5%、特に高々1%であることが好ましい。なお、本発明におけるスチールウールによる摩耗前後のヘーズ値の差(ΔH)とは、表面保護層であるハードコート層の表面を、スチールウール#0000を用いて、荷重300gで100往復擦り摩耗させ、摩耗前後のヘーズ値を、それぞれ日本電色工業社製のヘーズ測定器(NDH-20)を使用して測定し、摩耗後のヘーズ値から摩耗前のヘーズ値を差し引いたものである。

【0025】【アクリル系粘着剤】本発明では、熱線反射フィルムを窓などに貼り付けるために、ハードコート層が形成されている側とは、反対側の熱線反射フィルムの表面には、アクリル系粘着剤が積層されている。

【0026】本発明で使用するアクリル系粘着剤は、溶剤系およびエマルジョン系どちらでも良いが、粘着力等を高め易いことから、溶剤系粘着剤が好ましく、その中でも溶液重合で得られたものが好ましい。このようなアクリル溶剤系粘着剤を溶液重合で製造する場合の原料としては、例えば、骨格となる主モノマーとして、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート等のアクリル酸エステル、凝集力を向上させるためのコモノマーとして、酢酸ビニル、アクリルニトリル、ステレン、メチルメタクリレート等、さらに架橋を促進し、安定した粘着力を付与させ、また水の存在下でもある程度の粘着力を保持するため官能基含有モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリジルメタクリレート等が挙げられる。該積層フィルムの粘着剤層には、主ボリマーとして、特に高タック性を要するため、ブチルアクリレート等のような低いガラス転移温度(T_g)を有するものが特に有用である。

- 【0027】粘着剤の合成においては、公知の方法で行うことができる。例えば、酢酸エチルやトルエン等の有機溶剤の存在下で、反応窓内に必要な原料を投入し、ベンゾイルパーオキサイド等のパーオキサイド系やアソビスイソブチロニトリル等のアソビス系を触媒として、加热下で重合できる。分子量を上げるためにには、例えば、初期にモノマーを一括投入する方法や、また、使用する有機溶剤種では、トルエンは銀錯移動係数が大きいためポリマー成長を抑制するので酢酸エチルを使用すると良い。この時、重量平均分子量(M_w)は40万以上が好ましく、50万以上が更に好ましい。分子量が40万未満では、イソシアネート硬化剤で架橋されても、凝集力が十分なもの得られず、荷重をかけての保持力評価でもすぐに落下したり、またガラス板に貼り合せた後経時に剥がした時、粘着剤がガラス板に残ることがある。分子量の向上には、重合段階での制御が重要であるが、一般に溶剤系では十分な粘着力は得られても分子量は高くならないため、使用時の硬化剤の添加量により分子量の向上ないしは架橋率の向上をはかる必要がある。粘着剤の硬化剤としては、アクリル溶剤系では一般的なイソシアネート系硬化剤やエポキシ系硬化剤が使用できるが、均一な皮膜を得るためにには経時による粘着剤の流动性と架橋が必要なため、イソシアネート系硬化剤が好ましい。この粘着剤には、添加剤として、例えば安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帶電防止剤等を含有させることもできる。特に、本発明のように窓貼用として使用する場合には、紫外線による該熱線反射フィルムの劣化を抑制するために、紫外線吸収剤の添加は有効である。
- 【0028】粘着剤溶液の熱線反射フィルムへの塗布は、任意の段階で行うことができる。また、その塗液を熱線反射フィルムに塗布する際には、必要に応じて、密着性、塗工性を向上させるための予備処理として、熱線反射フィルム表面に火炎処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理などの物理的表面処理を施すか、あるいは、製膜中または製膜後ににおいて、有機樹脂系や無機樹脂系の塗料を塗布する化学的表面処理を施すことにより、粘着剤と熱線反射フィルムの密着性を強固にすることができます。かかる粘着剤層の厚みは、1~500μmの範囲が好ましく、5~50μmの範囲がさらによい。粘着力は粘着剤の厚みに依存するため、粘着層の厚みはある程度必要であり、1μm未満であると、熱線反射フィルムの厚み班とあいまって、部分的に、例えば窓ガラスとの接触が不十分となり、必要な粘着力が得られにくく。また、粘着剤の厚みが500μmより大きい場合、コストが高くなるだけでなく、加工中に十分な硬化が行われず、窓ガラスに貼り付けた後、剥がした時に粘着剤層間に凝集破壊が生じ、粘着剤が残ってしまう。
- 【0029】粘着剤の塗工方法としては、任意の公知の方法が使用でき、例えばダイコーラー法、グラビアロールコーラー法、ブレードコーラー法、スプレーコーラー

法、エアナイコート法、デップコート法等が好ましく挙げられ、単独または組合せて用いることができる。プラスチックフィルムへの粘着剤の塗布は、先の塗工方式にて、直接フィルムに塗布しても良く、また、一度剥離紙に塗工して乾燥させた後、プラスチックフィルムを貼り合せて粘着剤を転写させても良い。この時の乾燥温度は、残留溶剤ができるだけ少なくなることが好ましく、そのためには乾燥温度や時間は特定されないが、好みは50～150°Cの温度で、10秒～5分の乾燥時間を設けることが良い。また、粘着剤は流動性があるため、加熱乾燥直後はまだ反応が完結しておらず、その反応を完了させ、安定した粘着力を得るために養生が必要である。一般的には、室温で約1週間以上、加熱した場合、例えば50°C位であると3日以上が好ましい。加熱の場合、温度を上げすぎるとプラスチックフィルムの平面性が悪化するおそれがあるため、あまり上げすぎない方が良い。

【0030】[易滑易接着層]本発明においては、ハードコート層と熱線反射フィルムとの接着力を高めるために、両者の間に、ガラス転移点が40～85°Cのポリエステル樹脂、平均粒径0.15μm以下の微粒子および脂肪酸アミドもしくは脂肪酸ビスマイトから選ばれる少なくとも1種のアミド化合物を含む易滑易接着層を設けることが好ましい。

【0031】易滑易接着層を構成するポリエステルは、ガラス転移点（以下Tgと略することがある）が40～85°C、好ましくは45～80°Cのものである。Tgが40°C未満の場合、得られたハードコートフィルムの耐熱性が低くなり、また滑り性がある。一方、Tgが85°Cを超えると易滑易接着層の接着性が劣る。上記ポリエステルは、水に可溶性または部分的にポリエステルである。かかるポリエステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルイソダンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、5-Naスルホイソフル酸、トリメリット酸、ジメチロールプロピオニ酸等のポリカルボン酸成分と、エチレンジゴル、ジエチレンゴリコール、ネオベンチルゴリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスエーノールAのアルキレンオキシド付加物等のポリヒドロキシ化合物成分とからなるポリエステルを挙げることができる。上記ポリエステルは、さらに水親和性を付与することが必要な場合、ポリエステル中にSO₃⁻Na基やCOO⁻Na基を導入してもよく、またポリエーテルを導入することができる。かかるポリエステルは、易滑易接着層中、60～92重量%含まれることが好ましい。

【0032】また、易滑易接着層を構成する脂肪酸アミ

ドおよび脂肪酸ビスマイトは、それぞれR¹CONH₂、R¹COCONHR²NHOOCR³を表されるものであり、R¹CO-、R¹CO-およびR¹CO-は脂肪酸残基、-NHR¹NH-はジアミン残基である。これらを構成する脂肪酸としては、炭素数6～22の飽和または不飽和脂肪酸が好ましい。かかる脂肪酸アミド、脂肪酸ビスマイトとしては、例えは、炭素数13～15で分子量200～800のN,N'-アルキレンビスマイト等を好ましく挙げることができる。さらに具体的には、N,N'-メチレンビスマティアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスマルミチニン酸アミド、N,N'-メチレンビスマウリニン酸アミド、リノール酸アミド、カブリル酸アミド、ステアリン酸アミド等を例示することができる。これらの中、特に下記式(1)で示されるビスマイトが好ましく用いられる。



【0033】但し、式(1)中のRCO-は脂肪酸残基を示し、nは1または2である。ここでRは、炭素数5～21のアルキル基または炭素数5～21のアルケニル基が好ましい。これらの脂肪酸アミド、脂肪酸ビスマイトは、易滑易接着層を形成する組成物中に、3～10重量%含まれていることが好ましい。脂肪酸アミド、脂肪酸ビスマイトの含有量が少なすぎるとは十分な接着力が得られず、滑り性、耐プロッキング性が低下する傾向があり、逆に多すぎると、フィルムと塗膜との密着性が低下したり、塗膜の艶化を招いたりすると共に、ヘーズが高くなったりすることがある。

【0034】また、易滑易接着層を構成する微粒子は、平均粒径が0.15μm以下の微粒子が好ましく、例えは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、ケイ酸ソーダ、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニア、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化錫、三酸化アンチモン、カーボンブラック、二酸化モリブデン等の無機微粒子、アクリル系架橋重合体、スチレン系架橋重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾアミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンワックス等の有機微粒子等を挙げることができる。これらのうち、固体物質が水不溶性の場合は、水分散液中で微粒子が沈降するのを避けるため、比重が3を超えない超微粒子を選ぶことが好ましい。かかる微粒子は、塗膜表面を粗面化すると共に、微粒子自身による塗膜の補強作用があり、さらには塗膜への耐プロッキング性付与作用を有し、フィルムに優れた滑り性を与えることになる。これらの微粒子は、易滑易接着層中に、5～30重量%含まれていることが好ましく、特に、平均粒径が0.1μm以上の比較的大きな粒子を用いるときには5～10重量%の範囲から、また、平均粒径が0.01～0.1μmの粒子を用いるときには、8～30重量%の範囲から選定するのが好ましい。

〔0035〕本発明で用いられる上記3成分を主成分とする組成物は、塗膜を形成させるために、水溶液、水分散液あるいは乳化液の形態で使用される。塗膜を形成するために、必要に応じて、前記ポリエチル以外の他の樹脂、帯電防止剤、着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。塗布液の基材フィルムへの塗布は、ポリエチルフィルムの製造過程で行なうことが好ましい。さらに、ポリエチルフィルムが二軸配向ポリエチルフィルムの場合、結晶配向が完了する前のフィルムに塗布液を塗布することが好ましい。ここで、結晶配向が完了する前のフィルムとは、未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向または横方向の何れか一方に配向せしめた一軸配向フィルム、さらには縦方向および横方向の二方向に低倍率延伸配向せしめたもの(最終的に縦方向また横方向に再延伸せしめて配向結晶化を完了せしめる前の二軸延伸フィルム)等を含むものである。特に、未延伸フィルムまたは一方で配向せしめた一軸延伸フィルムに、上記組成物の塗布液を塗布し、そのまま縦延伸および/または横延伸と熱固定処理(加熱処理)とを施す方法が好ましい。

〔0036〕塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコート法、ロールラッシュ法、スプレーコート法、エーナイフコート法、合巻法、カーテンコート法などを単独または組合せて用いることができる。塗布液の塗布量は、塗膜の乾燥後の厚みで、0.2~0.3μm、好みくは0.07~0.25μmの範囲となる量が好ましい。塗膜の厚さが過過ぎると接着力が不足し、逆に過過ぎるとプロミングを起こしたり、ヘズ値が高くなったりする可能性がある。本発明における易滑易接層は、かかる方法により薄くて均一でしかも工程を増やすことなく安価に形成することができる。

〔0037〕塗布液をフィルムに塗布する際には、塗布性を向上させるための予備処理としてフィルム表面にコロナ表面処理、火炎処理、プラズマ処理等の物理処理を施すか、あるいは塗膜組成物と共にこれと化学的に不活性な界面活性剤を併用することが好ましい。かかる界面活性剤は、フィルムへの水性塗液の濡れを促進するものであり、例えば、ボリオキシテレンアルキルフェニルエーテル、ボリオキシシレーン脂肪酸エチル、ソルビタン脂肪酸エチル、グリセリン脂肪酸エチル、脂肪酸金属石鹼、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン型、ノニオニ型界面活性剤を挙げることができる。

〔0038〕

〔実施例〕以下、本発明を実施例により詳述する。な *

<塗膜用組成物>

水性ポリエチル：酸性分がテレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタ
ル酸カリウム、グリコール成分がエチレングリコールおよびネオベンチルグリコ
ールよりなる共重合ポリエチル ($T_g = 6.8^{\circ}\text{C}$) 80重量%

* お、フィルムの特性の測定は、以下の方針にしたがって実施した。

〔0039〕(1) 鉛筆硬度
JISのK5401に準じ、フィルム表面の硬度を種々の硬度の鉛筆により評価する。

〔0040〕(2) スチールウールによる摩耗前後のヘーズ値の差(ΔH)

表面保護層であるハードコート層の表面を、スチールウール#00000を用いて、荷重3000gで100回往復擦って摩耗させた。そして、摩耗前後のヘーズ値を、日本電色工業社製のヘーズ測定器(NDH-20)を使用して測定し、摩耗後のヘーズ値から摩耗前のヘーズ値を差し引いたものを、ヘーズ値の差とした。

〔0041〕(3) 密着性

ハードコート層を横断した熱線反射フィルムを以下の条件で処理した後、カッターナイフで2mm間隔で横断各6本の切り目を入れ25個の基盤目を作り、基盤目上にニチバンセロテープをハードコート層のある表面に貼付し、このセロテープを90°の角度で高速で剥離した後、この、ハードコート層の残留基盤目の数から下記の基準で評価した。

O: 25(剥離無し)

△: 20~24

×: 19以下

<処理条件>

① 100°Cの热水に2時間浸漬処理

② 200°C×30分熱処理

〔0042〕(4) カール性

熱線反射フィルムをA4サイズに切り出して、ハードコート層が熱可塑性樹脂フィルムの上側になるように水平な台の上に置き、水平な台からカールによって浮いている熱線反射フィルムの端面の高さを測定して、以下のよう評価した。

O: 浮きなし

△: 浮きによる高さが10mm未満

×: 浮きによる高さが10mm以上

〔0043〕〔実施例1〕平均粒径が0.8μmのカオリンを0.005重量%添加された溶融状態のポリエチレンテレフタレート(固有粘度、0.65)をダイにより押し出し、常法により冷却ドームで冷却して未延伸フィルムとし、次いで縦方向に3.6倍に延伸した後、下記塗膜用組成物の濃度8%の水性液を、乾燥後の塗膜厚みが0.10μmとなる量、ロールコーテーで片面に均一に塗布した。

〔0044〕

N, N' - エチレンビスカブリル酸アミド
架橋アクリル微粒子（平均粒径0.03μm）
ポリオキシエチレンノニフェニルエーテル

5重量%
10重量%
5重量%

〔0045〕次いでこのフィルムを引き続いて95°Cで乾燥しながら横方向に120°Cで3、8倍に延伸し、220°Cで熱固定して、厚さ15.0μmの易滑易接着性ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下易接着性PETフィルムと記述することがある）を得た。この厚さ25μmの易接着性PETフィルムの前述の易滑易接着層を形成した面とは別の面C、厚さ10nmの酸化インジウム層（誘電体層：第1層）—厚さ12nmの銀薄膜層（金属薄膜層：第2層）—厚さ20nmの酸化インジウム層（誘電体層：第3層）をこの順に積層して、熱線反射フィルムを得た。なお、第1層～第3層の形成は、いずれも 6.6×10^{-3} Pa (5×10^{-1} torr) の真空中でのスパッタリング法で実施した。

〔0046〕この熱線反射フィルムの易滑易接着層を形成した面C、ハードコート剤として無機微粒子を40重量%含むアクリル系UVハードコート剤（JSR社製ハードコート剤：Z7501）を乾燥後の膜厚が5μmとなるよう塗布し、ハードコート層を形成した。
* 〔0047〕また、ブチルアクリレートとメチルアクリレートとを3:1のモル比で共重合した重量平均分子量65万の粘着剤用ポリマーに、イソシアネート架橋剤を添加したアクリル系粘着剤を準備し、前述のハードコート層が形成された面とは反対側の熱線反射フィルムの表面に、該粘着剤を15重量%溶解した塗液を10g/m²の割合で塗布・乾燥した。得られた熱線反射フィルムの特性を表1に示す。

〔0048〕〔実施例2～4および比較例1、2〕実施例1のハードコート剤中の無機微粒子を、表1に示すように10・20・60・80・90重量%に変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。得られた熱線反射フィルムの特性を表1に示す。

〔0049〕〔実施例5〕実施例1の易滑易接着層を形成しなかった以外は実施例1と同様な操作を繰り返した。得られた熱線反射フィルムの特性を表1に示す。

〔0050〕

〔表1〕

	無機微粒子添加量	鉛筆硬度	ΔE^* 値の差 (△H)	カール性	密着性
実施例1	4.0wt%	4H	0. 8%	○	○
実施例2	2.0wt%	3H	1. 0%	○	○
実施例3	6.0wt%	4H	0. 8%	○	○
実施例4	8.0wt%	4H	0. 7%	○	○
比較例1	1.0wt%	2H	1. 6%	×	○
比較例2	9.0wt%	5H	0. 7%	○	△
実施例5	4.0wt%	4H	0. 8%	○	×

〔0051〕

〔発明の効果〕本発明によれば、従来のハードコート層よりも高度の耐擦傷性を有し、且つ、窓に熱線反射フィルムを貼り合せる際のハンドリング性が確保された窓貼用熱線反射フィルムを提供することができる。しかも、

本発明で使用する易滑易接着層を熱線反射フィルムとハードコート層との間に設ければ、ハードコート層の密着性に優れた窓貼用熱線反射フィルムを提供することもできる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AA20H AA33 AB01B AB01C
AB10H AB12H AB18H AB19H
AB21H AB33B AB33C AH03G
AK01A AK25G AK41G AK42
AS00D BA03 BA04 BA07
BA10B BA10D DE01A DE01D
EH17 EH172 EH46 EH462
EH66 EH662 EJ38 EJ382
GB08 GB33 JB16A JK14D
JL05 JN02D YY00D
4G059 AA01 AC06 FA15 FA27 GA01
GA02 GA04 GA17